



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Alessandro BALDUCCI, et al.

GAU: 1626

SERIAL NO: 10/736,744

EXAMINER:

FILED: December 17, 2003

FOR: PROCESS FOR THE PREPARATION OF BRANCHED POLYDIENES IN THE PRESENCE OF CATALYSTS BASED ON RARE-EARTH

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):  
Application No. Date Filed

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
ITALY	MI2002A 002711	December 20, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.  
Norman F. Oblon

*Corwin Paul Umbach*

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

Corwin P. Umbach, Ph.D.  
Registration No. 40,211



# Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

Invenzione Industriale

MI2002 A 002711

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Inoltre Istanza di Correzione depositata alla Camera di Commercio di Milano n. MIV001249  
il 22/05/2003 (pag. 1).

**22 DIC. 2003**

Roma, li .....

per IL DIRIGENTE

*Paola Giuliano*

Dr.ssa Paola Giuliano



REG. A

DATA DI DEPOSITO 20/12/2002

NUMERO BREVETTO \_\_\_\_\_

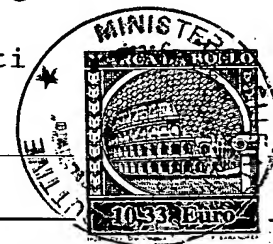
DATA DI RILASCIO         /    /   

**D. TITOLO**

PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI POLIDIENI RAMIFICATI IN PRESENZA DI CATALIZZATORI A BASE DI TERRE RARE

## L. RIASSUNTO

Si descrive un procedimento per la preparazione di polidieni a basso contenuto in vinile ed aventi struttura ramificata effettuato mediante polimerizzazione di dieni coniugati in presenza di catalizzatori basati su composti delle terre rare. I polimeri risultanti sono caratterizzati dall'avere un contenuto in cis variabile tra 80 e 96% e risultano essere ramificati con conseguenti bassi valori delle viscosità in soluzione.



## M. DISEGNO

"PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI POLIDIENI  
RAMIFICATI IN PRESENZA DI CATALIZZATORI A BASE DI  
TERRE RARE"

POLIMERI EUROPA S.p.A.

Via E. Fermi, 4

BRINDISI

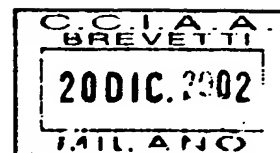
MI 2002A 002711

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di polidieni ramificati, più in particolare polibutadiene ramificato, effettuato in presenza di catalizzatori a base di terre rare, preferibilmente a base di neodimio.

Ci sono molteplici esempi nell'arte nota di sistemi catalitici a due o più componenti basati sulle terre rare per promuovere la polimerizzazione di dieni coniugati a dare polidieni aventi alto contenuto in cis. Per esempio DE 1812935, DE 2011543, DE 2833721 WO 93/05083 descrivono la preparazione di polibutadiene avente alto contenuto in cis usando un sistema catalitico costituito da composti delle terre rare e alluminio alchili.

Più in particolare WO 93/05083 riporta la preparazione di polibutadiene 1,4-cis utilizzando



un catalizzatore a 4 componenti costituito da:  
(a) un composto delle terre rare, (b) un alluminio alchile, (c) un diene coniugato, (d) un composto alogenato.


EP 0919573 riporta la preparazione e l'uso di composti allilici delle terre rare nella polimerizzazione di dieni coniugati a dare polidieni aventi alto contenuto in cis. In questo brevetto i risultati migliori sono stati ottenuti usando alluminossani, preferibilmente MAO, come cocatalizzatori.

Tuttavia, con questi sistemi catalitici finora descritti, si ottengono polimeri aventi struttura lineare e caratterizzati quindi da alti valori della viscosità in soluzione e da una scarsa lavorabilità. Polimeri aventi viscosità in soluzione inferiori e/o processabilità migliorata sono ottenibili sottoponendo la soluzione polimerica ad un procedimento di post-modifica, come descritto in US 5567784. Alla fine del post-trattamento si ottiene un polimero caratterizzato dall'avere un significativo indice di branching (misurato con analisi GPC-MALLS) che testimonia l'avvenuta reazione di cross-linking.

---

431

I brevetti EP 0863165 e EP 1026181 riportano la produzione in batch e in continuo di polidieni ottenuti usando catalizzatori costituiti da composti delle terre rare e costituiti da (a) un composto dei lantandidi, (b) un alluminossano, (c) almeno un composto organometallico alogenato. Poiché i polimeri risultanti sono lineari e caratterizzati quindi dall'avere alti valori delle viscosità in soluzione che non ne permettono l'uso nella modifica di materie plastiche (i.e. high impact polystirene), negli stessi brevetti si evidenzia come il miglioramento della processabilità dei polimeri prodotti, possa essere conseguito mediante reazione del polimero non spento con almeno un composto scelto tra un composto organico alogenato, un composto organometallico, un isocianato alogenato, un acido carbossilico, etc...



Anche in EP 1099711 viene descritto il miglioramento della processabilità mediante un metodo che consiste nel post-trattare la soluzione polimerica non spenta con almeno un composto scelto tra un composto chinonico, un composto tiazolico, un ditiocarbammato, un composto tiouramico, etc.

E' stato ora trovato un procedimento per la polimerizzazione di dieni coniugati, sia in batch che in continuo, a dare polimeri esenti da gel, aventi una polidispersità variante tra 2,0 e 4,5, valori di indice di branching (misurati con analisi GPC-MALLS) minori di 0,90, usando catalizzatori a base di composti dei lantanidi e senza eseguire ulteriori trattamenti di post-modifica sulla soluzione polimerica.

Inoltre i suddetti polidieni hanno viscosità in soluzione significativamente inferiori, a parità di peso molecolare, rispetto ai corrispondenti polidieni aventi struttura lineare.

In accordo con ciò, la presente invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di polidieni che comprende la polimerizzazione di dieni coniugati in presenza di un sistema catalitico che consiste essenzialmente nei componenti da (a) a (d), ove :

componente (a): composto contenente un elemento delle terre rare avente numero atomico da 57 a 71 nella Tavola Periodica o un prodotto ottenuto facendo reagire il suddetto composto con una base di Lewis;



431



componente (b): organo alluminio derivato  
contenente almeno un atomo di alogeno;

componente (c): allumossano;

componente (d): composto organometallico  
dell'alluminio rappresentato dalla formula  
generale (I)  $AlR_1R_2R_3$

dove  $R_1$  e  $R_2$ , uguali o diversi tra loro, sono  
gruppi idrocarbilici aventi numero di atomi di  
Carbonio tra 1 e 10 oppure sono idrogeno, e  $R_3$  è  
un gruppo idrocarbilico avente un numero di atomi  
di Carbonio tra 1 e 10;

il suddetto procedimento essendo caratterizzato  
dal fatto di essere effettuato in condizioni  
operative scelte tra:

(i) condizioni essenzialmente isoterme ad una  
temperatura da 70°C a 140°C, preferibilmente da  
80°C a 120°C;

(ii) condizioni essenzialmente adiabatiche con  
una temperatura iniziale compresa tra 50°C e 90°C  
ed una temperatura finale compresa tra 100°C e  
150°C;

il suddetto procedimento essendo continuato nelle  
condizioni (i) o (ii) sino all'ottenimento di un  
polidienne avente valori di indice di branching  
(misurati con la tecnica GPC-MALLS) minori di

0,90 e valori del parametro  $\alpha$  (anch'esso misurato con la tecnica GPC-MALLS) compresi tra 0,53 e 0,30.

Il componente (a) usato nel processo della presente invenzione è un composto contenente un elemento delle terre rare di numero atomico da 57 a 71 della tabella periodica o un composto ottenuto mediante reazione del suddetto composto con una base di Lewis. Per quanto concerne l'elemento delle terre rare, preferibilmente esso è scelto tra neodimio, praseodimio, cerio, lantanio, gadolinio e relative miscele. Nella forma di attuazione preferita è il neodimio.

Il componente (a) contenente l'elemento delle terre rare è scelto tra i carbossilati, gli alcossidi, i complessi con  $\beta$ -dichetoni, i fosfati, i fosfiti. Tra loro, sono preferibili i carbossilati e i fosfati, ancor più preferiti sono i carbossilati. I carbossilati delle terre rare sono rappresentati dalla seguente formula generale (II)



ove M è un elemento delle terre rare avente un numero atomico da 57 a 71,  $R^{11}$  è un gruppo idrocarburico avente un numero di atomi di

438

carbonio da 1 a 20, preferibilmente un gruppi alchilico saturo o insaturo, lineare o ramificato o ciclico. Tipici esempi di acidi carbossilici di formula generale  $R^{11}COOH$  sono l'acido ottanoico, l'acido 2-etil-esanoico, l'acido oleico, l'acido stearico, l'acido benzoico, l'acido naftenico, l'acido versatico (marchio della Shell Chemical Corporation, acido carbossilico in cui il gruppo carbossilico è legato ad un atomo di carbonio terziario).

Gli alcossidi di terre rare hanno la formula generale (III)  $(R^{12}O)_3M$

ove M ha il significato sopradescritto. Come esempio del gruppo alcossido rappresentato da  $R^{12}O$ , può essere citato il gruppo 2-etil-esilalcossi, il gruppo oleilalcossi, il gruppo stearilalcossi, il gruppo fenossi, il gruppo benzilalcossi. Tra di loro, sono preferiti i gruppi 2-etil-esilalcossi e benzilalcossi.

Per quanto concerne i complessi di  $\beta$ -dichetoni con terre rare, si possono ricordare i complessi con acetilacetone, benzoilacetone, propionitrile, acetone, valerilacetone, etilacetilacetone. Tra di essi sono preferibili i complessi con acetilacetone e etilacetilacetone.

Per quanto concerne i fosfati o fosfiti delle terre rare, sono preferiti i fosfati e i carbossilati di neodimio, particolarmente il neodimio 2-etilesanoato ed il neodimio versatato.

Le basi di Lewis sono usate per solubilizzare l'elemento delle terre rare nel solvente scelto, oppure per stoccare stabilmente e a lungo l'elemento delle terre rare. Come basi di Lewis possono essere citati l'acetilacetone, il tetraidrofurano, la piridina, la N,N-dimetilformammide, il tiofene, il difenilettere, la trietilammina, composti organofosforici, alcoli monovalenti o bivalenti.

Per quanto concerne il componente (b), trattasi di un organo alluminio derivato contenente almeno un atomo di alogeno, preferibilmente bromo o cloro, ancor più preferibilmente cloro. Tipici esempi dei componenti (b) sono: dietil alluminio cloruro, etilalluminio sesquicloruro, etil alluminio dicloruro, etil alluminio dibromuro, etilalluminio sesquicloruro.

Il componente (c) usato nel procedimento della presente invenzione è un alluminossano

---



438

avente una struttura chimica mostrata dalle formula (IV)



ove  $R^{20}$  è un gruppo idrocarbilico avente un numero di atomi di carbonio da 1 a 20 ed  $n$  è un intero maggiore o uguale a 2.

Nell'alluminossano rappresentato dalla formula (IV), il gruppo idrocarbilico rappresentato da  $R^{20}$  comprende metile, etile, propile, n-butile, isobutile, t-butile, esile, isoesile, ottile, e simile. Preferibilmente il gruppo  $R^{20}$  è scelto tra metile, etile, n-butile, isobutile, t-butile; più preferibilmente  $R^{20} = CH_3$ . Nella forma di attuazione preferita  $n$  è un intero  $\geq 5$ , ancor più preferibilmente  $n$  è compreso tra 10 e 100.

La produzione degli alluminossani può essere effettuata secondo tecniche ben note. Ad esempio, un alluminossano può essere prodotto aggiungendo trialchilalluminio o dialchilalluminio monocloruro ad un solvente organico come benzene, toluene, xilene, ed aggiungendo e facendo reagire acqua oppure un sale avente acqua di cristallizzazione come rame solfato pentaidrato, alluminio solfato esadecaidrato e simili.

431

Il componente (d) usato nel processo della presente invenzione ha la formula generale (I)  $AlR_1R_2R_3$  ove  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  hanno il significato sopra definito. Tipici esempi di composti di formula generale (I) sono trimetilalluminio, trietilalluminio, tri-n-propilalluminio, tri-isopropilalluminio, tri-n-butilalluminio, tri-isobutilalluminio, tri-t-butilalluminio, tripentilalluminio, triesilalluminio, tricicloesilalluminio, triottilalluminio, dietilalluminio idruro, di-n-propilalluminio idruro, di-n-butilalluminio idruro, di-isobutilalluminio idruro, diesilalluminio idruro, di-isoesilalluminio idruro, diottilalluminio idruro, di-isoottilalluminio idruro, etilalluminio diidruro, n-propilalluminio diidruro, isobutilalluminio diidruro. Tra i composti organici dell'alluminio soprariportati, sono preferibili trietilalluminio, tri-isobutilalluminio, dietilalluminio idruro e di-isobutilalluminio idruro.

Le quantità dei componenti da (a) a (d) e i relativi rapporti sono scelti a seconda dell'uso finale o della necessità. A questo proposito, il componente (a) è preferibilmente usato in una

438

quantità da 0.0001 a 1.0 mmoli per 100 grammi del diene coniugato da polimerizzare. Quando la quantità è inferiore a 0.0001 mmoli, la velocità di reazione si riduce a valori inaccettabili, mentre quando la quantità è superiore a 1.0 mmoli, la concentrazione del catalizzatore risulta troppo elevata e quindi diviene necessario uno stadio di eliminazione delle ceneri. Preferibilmente il componente (a) è usato in quantità da 0.0005 a 1.0 mmoli.

431

Inoltre il rapporto molare tra il componente (a) ed il componente (b) è  $1/0.1 - 1/15$ , preferibilmente  $1/0.5 - 1/5$ .

Per quanto concerne la quantità del componente (c), essa può essere espressa facendo riferimento al componente (a). Il suddetto rapporto molare  $(a)/(c)$  è da  $1/1$  a  $1/5.000$ , preferibilmente da  $1/3$  a  $1/1.000$ . Inoltre il rapporto molare  $(a)/(d)$  è da  $1/1$  a  $1/500$ , preferibilmente da  $1/10$  a  $1/300$ . Inoltre il rapporto molare  $(c)/(d)$  è da  $1/0.02$  a  $1/300$ , preferibilmente da  $1/0.05$  a  $1/250$ . Ove la quantità dei componenti fosse al di fuori dei suddetti intervalli, il catalizzatore ha scarsa

---

attività oppure è necessario introdurre uno stadio di eliminazione delle ceneri.

Oltre ai componenti da (a) a (d), può essere opzionalmente utilizzato come componente catalitico anche un diene coniugato o non-coniugato. Tra i dieni coniugati, può essere utilizzato anche lo stesso diene coniugato sottoposto a polimerizzazione, ad esempio 1,3-butadiene e isoprene. Tra i dieni non-coniugati, si possono ricordare il divinilbenzene, il diisopropenil benzene, il triisopropenil benzene, il 1,4-vinilesadiene, l'etiliden norbornene. Il composto dienico non è un componente catalitico essenziale, tuttavia può migliorare l'attività catalitica se usato assieme ai componenti da (a) a (d).

Il sistema catalitico utilizzato nel procedimento della presente invenzione viene preparato, ad esempio, facendo reagire i componenti (a) - (d) disciolti in un opportuno solvente oppure ulteriormente reagiti con il diene, secondo un ordine qualsiasi di aggiunta. Dal punto di vista di miglioramento della reattività di polimerizzazione e della diminuzione del tempo di induzione, è preferibile



43



che questi componenti siano miscelati, fatti reagire, e quindi invecchiati. La temperatura di invecchiamento è da 0°C a 100°C, preferibilmente da 20 a 80 °C. La durata dell'invecchiamento non è vincolante, tuttavia la sua durata è di almeno 30 secondi.

Il processo della presente invenzione viene condotto in presenza del sistema catalitico sopradescritto in presenza di un solvente idrocarburico.

Tra i dieni coniugati polimerizzabili utilizzando il procedimento della presente invenzione, vanno menzionati 1,3-butadiene, 2-metil-1,3-butadiene (isoprene), 2,3-dimetil-1,3-butadiene, 1,3-pentadiene, 1,3-esadiene, ciclo 1,3-esadiene. Tra di loro i dieni coniugati polimerizzabili secondo il procedimento della presente invenzione sono preferibilmente scelti tra 1,3-butadiene e isoprene. I suddetti dieni coniugati possono essere utilizzati da soli oppure in miscela di due o più. In questi casi, ossia usando una miscela di 2 o più dieni, si otterrà un copolimero.

Per quanto concerne il solvente di polimerizzazione, esso è scelto tra i solventi

organici inerti quali gli idrocarburi alifatici saturi, ad esempio butano, pentano, esano, eptano; gli idrocarburi aliciclici saturi, ad esempio ciclopentano e cicloesano; le monoolefine quali 1-butene e 2-butene; idrocarburi aromatici, ad esempio benzene, toluene, xilene; idrocarburi alogenati quali metilene cloruro, cloroformio, carbonio tetracloruro, tricloroetilene, percloroetilene, 1,2-dicloroetano, clorobenzene, bromobenzene, clorotoluene. Nella forma di attuazione preferita il solvente è scelto tra gli idrocarburi alifatici saturi.

431

Inoltre la concentrazione nel solvente del monomero dienico da polimerizzare è usualmente da di 5-50% peso, preferibilmente da 10% a 20% peso.

Allo scopo di evitare la disattivazione del catalizzatore utilizzato nel processo della presente invenzione, è necessario ridurre al massimo l'incorporazione di composti aventi un'azione disattivante, quali ossigeno, acqua, anidride carbonica.

Il processo della presente invenzione può essere effettuato sia in continuo che a batch.

Il polimero derivante da diene coniugato ottenuto secondo il processo della presente

invenzione ha un contenuto di legame 1,4-cis di almeno 80%, un contenuto di unità 1,2 inferiore al 2%, ed un rapporto tra  $M_w$  (peso molecolare medio ponderale) e  $M_n$  (peso molecolare medio numerico) uguale o inferiore a 4,5, come misurato via cromatografia di permeazione su gel.

Nella forma di attuazione preferita, il rapporto  $M_w/M_n$  è inferiore od uguale a 3.5. Il peso molecolare medio ( $M_w$ ), misurato via GPC/MALLS è usualmente compreso tra  $200 \cdot 10^3$  e  $600 \cdot 10^3$ , preferibilmente tra  $300 \cdot 10^3$  a  $500 \cdot 10^3$ .

Il catalizzatore può essere preparato o direttamente nell'ambiente di reazione o preformato fuori dall'ambiente di reazione; preferibilmente viene preformato fuori.

La temperatura di polimerizzazione deve essere scelta in modo tale da permettere lo sviluppo di reazioni di cross-linking tra le catene polimeriche che possono avvenire o durante la stessa polimerizzazione oppure alla fine della medesima. In condizioni isoterme la temperatura è da 70°C a 140°C, preferibilmente da 80°C a 120°C.

In condizioni adiabatiche, ossia senza smaltimento di calore, la temperatura iniziale di polimerizzazione è da 50°C a 90°C,

gzh

preferibilmente da 60°C a 80°C. Nelle suddette condizioni adiabatiche la temperatura finale è usualmente da 100°C a 150°C.

Il tempo di reazione viene scelto in modo tale da permettere che le reazioni che originano le strutture polimeriche ramificate, avvengano con una estensione sufficiente ad ottenere valori di indice di branching (misurati con la tecnica GPC-MALLS) minori di 0,90 e valori del parametro  $\alpha$  (anch'esso misurato con la tecnica GPC-MALLS) compresi tra 0,53 e 0,30. A seconda delle condizioni di polimerizzazione, il tempo di reazione generalmente adottato è compreso tra 5 e 360', preferibilmente tra 30 e 180'.

La polimerizzazione viene fermata introducendo un agente di stopping scelto tra quelli comunemente impiegati nell'arte nota (i.e. EtOH, H<sub>2</sub>O). Il solvente viene allontanato dalla soluzione polimerica mediante flash ed il polimero risultante viene essiccato o in stufa o al mescolatore aperto.

I polidieni ottenuti secondo il procedimento della presente invenzione possono essere utilizzati nella fabbricazione di pneumatici. Tuttavia, la presenza di un così significativo



43

grado di branching rende particolarmente idonei questi prodotti nell'applicazione di modifica delle materie plastiche, in particolare nella preparazione di HIPS.

I seguenti esempi sono riportati per una migliore comprensione della presente invenzione.

#### ESEMPI

Sul polimero vengono eseguite normalmente le seguenti determinazioni analitiche:

- Viscosità Mooney, secondo il metodo ASTM D 1646
  - Analisi della microstruttura (contenuto in cis), secondo metodo interno via spettroscopia I.R.
  - Analisi del contenuto in gel, secondo metodo interno che prevede la dissoluzione del polimero in THF, la successiva filtrazione su setti da 325 mesh e 0.2 micron, e la valutazione dell'insolubile per via gravimetrica.
  - Viscosità assoluta, misurata in soluzione di stirene al 5% w/w a T= 25° C.
  - Determinazione della distribuzione delle masse molecolari (MWD), secondo metodo interno via GPC in Tetraidrofurano a T = 25°C.
- 

4/31

- **Determinazione del peso molecolare medio e misura del branching mediante tecnica GPC/MALLS**

Accoppiando un detector a diffusione della luce multi-angolo (MALLS) con un tradizionale sistema di eluizione SEC/RI, è possibile misurare in modo assoluto contemporaneamente il peso molecolare ed il raggio di girazione delle macromolecole che vengono separate dal sistema cromatografico; infatti, la quantità di luce diffusa da una specie macromolecolare in soluzione può essere utilizzata direttamente per ottenere il suo peso molecolare, mentre la variazione angolare dello scattering è direttamente correlata con le sue dimensioni medie. La relazione fondamentale che viene utilizzata è la seguente:

$$\frac{K * c}{R_{\theta}} = \frac{1}{M_w P_{\theta}} + 2A_2 c \quad 1)$$

dove:

- $K^*$  = costante ottica, che dipende dalla lunghezza d'onda della luce impiegata, dal  $dn/dc$  del polimero, dal solvente impiegato
- $M_w$  = peso molecolare medio ponderale
- $c$  = concentrazione della soluzione polimerica
- $R_{\theta}$  = intensità della luce diffusa misurata ad un angolo  $\theta$ .

43

- $P_\theta$  = funzione che descrive la variazione della luce diffusa con l'angolo a cui viene misurata, pari a 1 per angolo  $\theta$  uguale a 0.

Per concentrazioni molto basse (tipiche di un sistema GPC), la 1 si riduce alla

$$\frac{K \cdot c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P_\theta} \quad 2)$$

*GP*

ed eseguendo la misura su più angoli, l'estrapolazione ad angolo nullo della funzione  $K \cdot c / R_\theta$  in funzione di  $\sin^2 \theta / 2$  fornisce direttamente il peso molecolare dal valore dell'intercetta e il raggio di girazione dalla pendenza.

Inoltre, dato che questa misura viene eseguita per ogni slice del cromatogramma, è possibile ottenere una distribuzione sia del peso molecolare che del raggio di girazione.

Le dimensioni macromolecolari in soluzione sono direttamente correlate al loro grado di branching: a parità di peso molecolare, più piccole sono le dimensioni della macromolecola rispetto alla corrispondente lineare, più alto è il grado di branching; le informazioni

---

riguardanti la macrostruttura di un polimero vengono dedotte in due modi:

1. In modo qualitativo, dal valore del parametro  $\alpha$ , che rappresenta la pendenza della curva che correla il raggio di girazione con il peso molecolare: quando, nelle medesime condizioni di analisi, tale valore diminuisce rispetto ad una macrostruttura di tipo lineare, si è in presenza di un polimero avente macrostruttura di tipo ramificato; il valore tipico per polibutadiene ad alto cis lineare in THF è pari a 0.58-0.60.

2. In modo quantitativo, valutando l'indice di branching  $g_M$ , che viene definito per ogni macromolecola, come rapporto fra il raggio di girazione quadratico medio della macromolecola ramificata con quello della macromolecola lineare, a parità di peso molecolare:

$$g_{Mi} = \left[ \frac{\langle r^2 \rangle_b}{\langle r^2 \rangle_l} \right]_{M_i} \quad (3)$$

L'indice di branching medio  $g_M$  rappresenta la media di tale rapporto lungo la distribuzione delle masse molecolari, ed è compreso fra 0 e 1.

#### **Esempio 1      Preparazione catalizzatore (166/6)**

In una bottiglia anidra, fornita di ancorina magnetica e tappata con tappo a corona con



431



guarnizione, vengono introdotti, mediante siringa ed a temperatura ambiente: 1,2 ml di una soluzione di neodimio versatato in esano avente titolo in Nd 0,458 M (0,549 mmoli) e 2,4 ml di una soluzione di acetilacetone in esano avente titolo 0,456 M (1,099 mmoli). Dopo 10' vengono aggiunti 35,5 ml di una soluzione di MAO in toluene avente titolo 1,55 M (55,03 mmoli) e, sempre a distanza di 10' l'uno dall'altro: 12,6 ml di una soluzione di DIBA in esano avente titolo 0,875 M (11,03 mmoli), 1,7 ml di una soluzione di DEAC in esano avente titolo 0,64 M (1,099 mmoli) e 6,8 ml di una soluzione di 1,3-butadiene in esano avente titolo 0,405 M (2,748 mmoli).

431


La miscela viene lasciata alla temperatura ambiente per 30', poi usata.

Il titolo in Nd della soluzione risulta essere: 0,00913 M (rapporti molari in tab. 1).

**Esempio comparativo 2 (polimero lineare di riferimento, isoterma). (prova 140/78)**

In un reattore tipo Buechi da 3 lt in acciaio, in atmosfera di N<sub>2</sub>, vengono aggiunti 1161 gr di esano anidro e 189 gr di 1,3 butadiene distillato di fresco su colonna riempita con setacci molecolari. La miscela solvente-monomero viene


portata alla temperatura di 60°C. Appena la temperatura è arrivata al valore prescritto, si introducono 6,2 ml della soluzione catalitica di cui all'es. 1 (0,0566 mmoli), e la velocità d'agitazione viene portata a 200 rpm. La temperatura di reazione viene mantenuta il più possibile vicino al valore di 60°C in modo da avere un profilo isoterma. Alla fine della polimerizzazione il catalizzatore viene disattivato introducendo nel reattore 20 ml di EtOH; in seguito si aggiungono 12 ml di una soluzione etanolica al 10% della coppia antiossidante TNPP e Irganox<sup>R</sup> 565. Il solvente viene allontanato mediante stripping con vapore ed il polimero essiccato al mescolatore aperto. Le condizioni operative di preparazione del catalizzatore e della polimerizzazione sono riportati in tab. 1. I risultati analitici ottenuti sulla gomma sono riportati nella tabella 2.



**Esempio 3 (Polimero ramificato, isoterma)**  
**(167/13)**

In un reattore tipo Buechi da 3 lt in acciaio, in atmosfera di N<sub>2</sub>, vengono aggiunti 1188 gr di esano anidro e 162 gr di 1,3 butadiene distillato

di fresco su colonna riempita con setacci molecolari. La miscela solvente-monomero viene portata alla temperatura di 90°C (vedi tabella 1). Appena la temperatura è arrivata al valore prescritto, si introducono 10,6 ml della soluzione catalitica di cui all'es. 1 (0,0968 mmoli), e la velocità d'agitazione viene portata a 200 rpm. La temperatura di reazione viene mantenuta il più possibile vicino al valore di 90°C in modo da avere un profilo quasi isoterma. Alla fine della polimerizzazione si procede come nell'es. 2. I risultati analitici ottenuti sulla gomma sono riportati nella tabella 2.



**Esempio comparativo 4 (polimero lineare di riferimento, adiabatica) (167/11)**

In un reattore tipo Buechi da 3 lt in acciaio, in atmosfera di N<sub>2</sub>, vengono caricati 1175 gr di esano anidro e 176 gr di 1,3 butadiene distillato di fresco su colonna riempita con setacci molecolari. La miscela solvente-monomero viene portata alla temperatura di 40°C. Appena la temperatura è arrivata al valore prescritto, si introducono 11,5 ml della soluzione catalitica di cui all'es. 1 (0,105 mmoli), e la velocità d'agitazione viene portata a 200 rpm (tabella 1).

La temperatura della miscela sale, per effetto dell'esotermia, fino al valore di 90°C e viene mantenuta a tale valore per tutta la durata della reazione. Dopo 140', alla fine della polimerizzazione, si procede come nell'es. 2. I risultati analitici ottenuti sulla gomma sono riportati nella tabella 2.

**Esempio 5 (polimero ramificato, adiabatica)**  
**(prova 167/4)**

In un reattore tipo Buechi da 3 lt in acciaio, in atmosfera di N<sub>2</sub>, vengono caricati 1175 gr di esano anidro e 176 gr di 1,3 butadiene distillato di fresco su colonna riempita con setacci molecolari. La miscela solvente-monomero viene portata alla temperatura di 50°C. Appena la temperatura è arrivata al valore prescritto, si introducono 11,5 ml della soluzione catalitica di cui all'es. 1 (0,105 mmoli), e la velocità d'agitazione viene portata a 200 rpm (tabella 1). La temperatura della miscela sale, per effetto dell'esotermia, fino al valore di 100°C e viene mantenuta a tale valore per tutta la durata della reazione (140'). Dopo 140', alla fine della polimerizzazione, si procede come nell'es. 2. I

---



4/31

risultati analitici ottenuti sulla gomma sono riportati nella tabella 2.

**Esempio 6 (preparazione catalizzatore 166/40)**

Si procede come nell'es. 1 introducendo nella bottiglia:

1,2 ml di una soluzione di neodimio versatato in Esano avente titolo in Nd 0,458 M (0,549 mmoli);  
2,6 ml di una soluzione di acetilacetone in Esano avente titolo 0,426 M (1,099 mmoli);

18,3 ml di una soluzione di MAO in toluene avente titolo 1,5 M (27,48 mmoli);

13,3 ml di una soluzione di DIBA in esano avente titolo 0,827 M (10,99 mmoli);

4,7 ml di una soluzione di DEAC in esano avente titolo 0,943 M (4,40 mmoli);

4,4 ml di una soluzione di 1,3-butadiene in esano avente titolo 0,627 M (2,748 mmoli).


La miscela, come nell'es. 3, viene lasciata alla temperatura ambiente per 30', poi usata.

Il titolo in Nd della soluzione risulta essere: 0,0124 M (rapporti molari in tab. 3).

**Esempio 7 (polimero ramificato, adiabatica)  
(prova 167/78)**

In un reattore tipo Buechi da 3 lt in acciaio, in atmosfera di N<sub>2</sub>, vengono caricati 1175 gr di

esano anidro e 176 gr di 1,3 butadiene distillato di fresco su colonna riempita con setacci molecolari. La miscela solvente-monomero viene portata alla temperatura di 60°C. Appena la temperatura è arrivata al valore prescritto, si introducono 7,1 ml della soluzione catalitica di cui all'es. 6 (0,080 mmoli), e la velocità d'agitazione viene portata a 200 rpm (tabella 3). La temperatura della miscela sale, per effetto dell'esotermia, fino al valore di 115°C e viene mantenuta a tale valore per tutta la durata della reazione. Dopo 130', alla fine della polimerizzazione, si procede come nell'es. 2. I risultati analitici ottenuti sulla gomma sono riportati nella tabella 4.



**Esempio 8 (preparazione catalizzatore 166/52)**

Si procede come nell'es. 1 introducendo nella bottiglia:

1,2 ml di una soluzione di neodimio versatato in esano avente titolo in Nd 0,458 M (0,549 mmoli);

2,6 ml di una soluzione di acetilacetone in esano avente titolo 0,426 M (1,099 mmoli);

18,3 ml di una soluzione di MAO in toluene avente titolo 1,5 M (27,48 mmoli);

---

13,3 ml di una soluzione di DIBA in esano avente titolo 0,827 M (10,99 mmoli);

2,3 ml di una soluzione di DEAC in esano avente titolo 0,943 M (2,198 mmoli);

2,6 ml di una soluzione di 1,3-butadiene in esano avente titolo 1,065 M (2,75 mmoli).

La miscela viene lasciata alla temperatura ambiente per 30', poi usata. Dopo l'uso, per le prove successive, viene stoccata in frigorifero a -17°C.

Il titolo in Nd della soluzione risulta essere: 0,0136 M (rapporti molari in tabella 3).

**Esempio 9** (polimero ramificato, adiabatica)  
(prova 167/86)

In un reattore tipo Buechi da 3 lt in acciaio, in atmosfera di N<sub>2</sub>, vengono caricati 1175 gr di Esano anidro e 176 gr di 1,3 Butadiene distillato di fresco su colonna riempita con setacci molecolari. La miscela solvente-monomero viene portata alla temperatura di 80°C. Appena la temperatura è arrivata al valore prescritto, si introducono 10,9 ml della soluzione catalitica di cui all'es. 8 (0,1482 mmoli), e la velocità d'agitazione viene portata a 200 rpm (tabella 3). La temperatura della miscela sale, per effetto

431

dell'esotermia, fino al valore di 125°C e viene mantenuta a tale valore per tutta la durata della reazione. Dopo 120', alla fine della polimerizzazione, si procede come nell'es. 2. I risultati analitici ottenuti sul polimero sono riportati nella tabella 4.

**Tabella 1. Condizioni operative per le prove di cui esempi 2, 3, 4, 5. Catalizzatore usato: es. 1**

Es.	Profilo Termico	T (°C)	MAO/Nd (mol)	DIBA/Nd (mol)	Cl/Nd (mol)	BD/Nd (mol)	[Nd] mmol/100 gr BD
comp.2	Isoterma	60	100	20	2	5	0,03
3	" "	90	"	"	"	"	0,06
comp.4	Adiabatica	40-90	"	"	"	"	0,06
5	" "	50-100	"	"	"	"	0,06

N.B. Per le prove adiabatiche si riporta sia la temperatura d'inizio che quella di fine reazione.

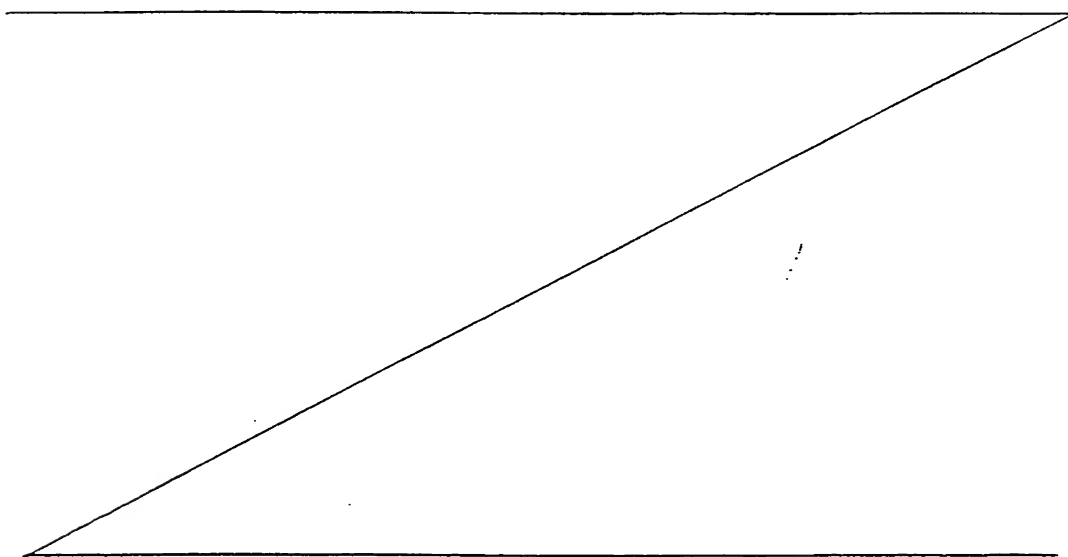
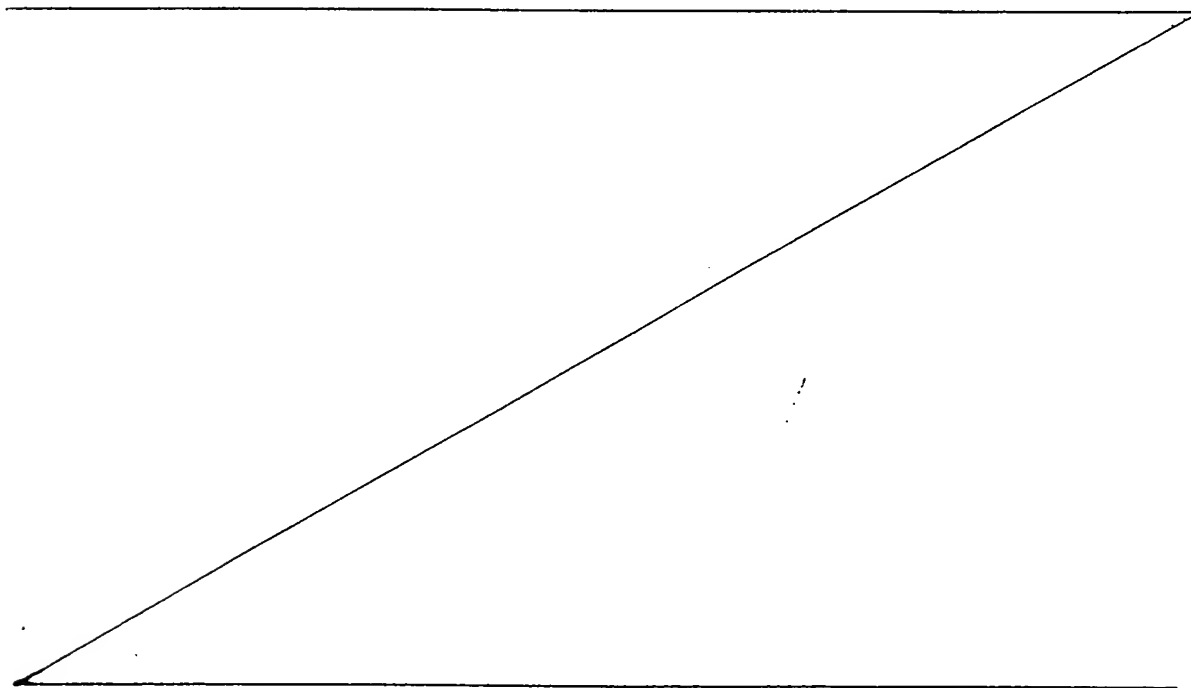




Tabella 2. Risultati analisi sui campioni di  
polidieni (rif. tab. 1)

Es.	Time Ract. (min)	Conv (%)	Macro gel (%)	Micro gel (%)	Mooney	MWD	Mw*10 <sup>-3</sup> MALLS (g/mol)	$\alpha$	$\eta_{sp}$	% cis
comp.2	150	86	1	3	55	4,0	430	0,56	0,94	95,7
3	140	100	2	4	58	2,5	410	0,44	0,80	89,6
comp.4	140	99	<1	3	51	2,3	383	0,54	0,94	91,7
5	140	100	2	3	40	2,1	347	0,44	0,83	89,6

431



**Tabella 3. Condizioni operative per le prove con profilo adiabatico di cui esempi 7, 9**

Es.	T (°C)	Catal.	MAO/Nd (mol)	DIBA/Nd (mol)	Cl/Nd (mol)	BD/Nd (mol)	[Nd] mmol/100 gr BD
7	60-115	Es. 6	50	20	8	5	0,05
9	80-125	Es. 8	"	"	4	"	0,084

N.B. In tutte le prove la conversione è del 100%.

**Tabella 4. Risultati analisi sui campioni di polidienne (rif. tab. 3)**

Es	Time Ract. (min)	Macro gel (%)	Micro gel (%)	Mooney	Mw*10 <sup>-3</sup> MALLS (g/mol)	$\alpha$	$g_M$	% cis
7	130	3	5	41	417	0,40	0,84	89,0
9	120	<1	3	45	455	0,33	0,76	89,7

Nelle prove in profilo isoterma di tabelle 1 e 2 si può notare come a  $T = 90^\circ\text{C}$  (esempio 3), la reazione di polimerizzazione avvenga in modo tale da portare a strutture macromolecolari caratterizzate da valori dell'indice di branching  $g_M$  pari a 0,80, mentre a  $T = 60^\circ\text{C}$  (esempio comparativo 2) si ottiene un polimero a struttura fondamentalmente lineare ( $g_M = 0,94$ ).

Anche per le prove condotte secondo un profilo termico adiabatico (esempio comparativo 4 ed esempio 5 di tabelle 1-2), si può rilevare come si possano avere polibutadieni lineari o polibutadieni ramificati in funzione della

temperatura. L'effetto della temperatura iniziale di polimerizzazione nelle prove adiabatiche è molto evidente nelle tabelle 3 e 4, dove sono riportati esempi di prove condotte partendo da  $T = 60 \div 80^\circ\text{C}$ , decisamente superiori alla temperatura di  $40^\circ\text{C}$  dell'esempio comparativo 4. In questi casi, essendo le temperature di fine reazione maggiori rispetto, per esempio, alle prova comparativo 4, si hanno valori dell'indice di branching  $g_m$  significativamente bassi (0,84 e 0,76) e valori del coefficiente  $\alpha$  (0,40 e 0,33) che testimoniano la presenza di un significativo long chain branching. Nelle prove di tabella 3 e 4, sono stati usati anche catalizzatori aventi un differente valore del rapporto  $\text{Cl/Nd}$  per evidenziare come sia possibile ottenere risultati significativi rispetto al branching anche usando formulazioni diverse del catalizzatore.

431

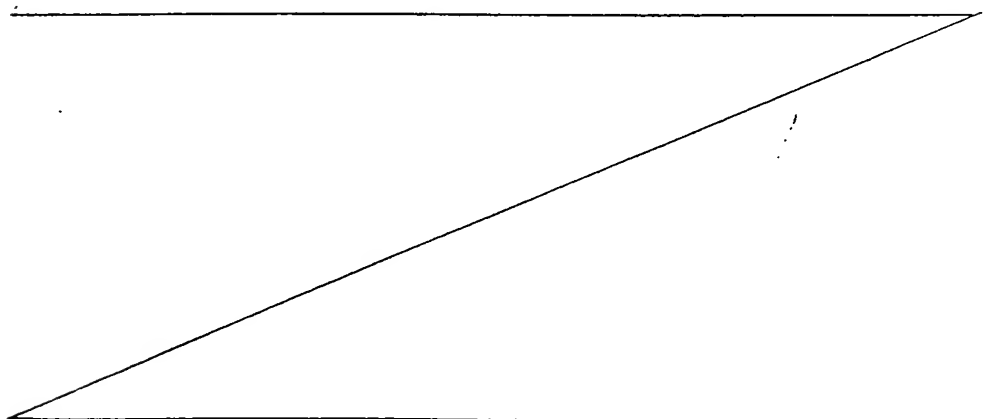


Tabella 5. Applicazione in modifica di materie plastiche.

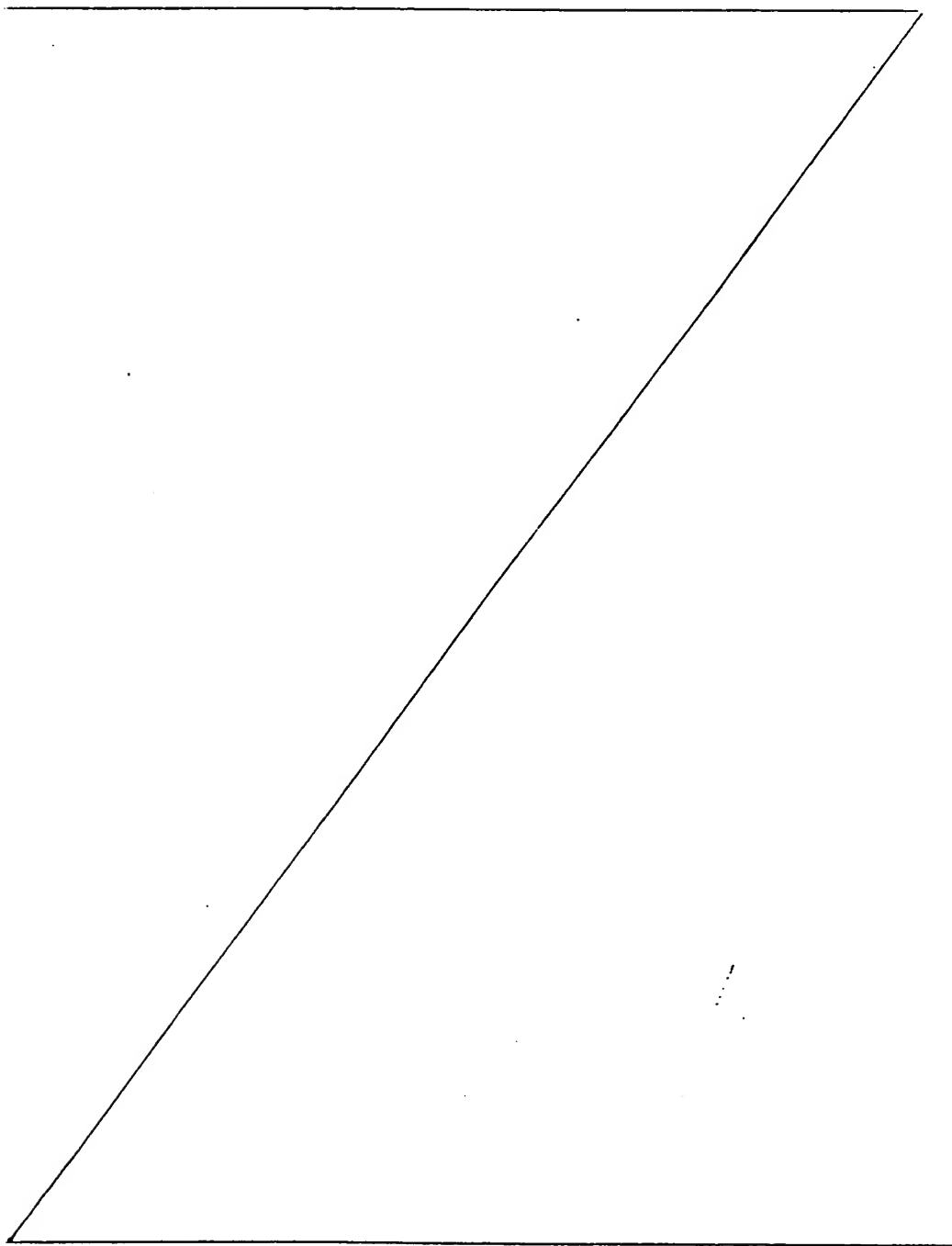


Es.	Macro gel (%)	Micro gel (%)	Mooney	Mw*10 <sup>-3</sup> (g/mol) MALLS	$\alpha$	g <sub>M</sub>	% cis	% 1,2	Visc. Sty. (cP)
5	2	3	40	347	0,44	0,83	89,6	1,1	147
7	3	5	41	417	0,40	0,84	89,0	1,5	92
9	<1	3	45	455	0,33	0,76	89,7	1,3	75

Come per la maggior parte dei polibutadieni preparati con catalizzatori a base di terre rare, anche per i polimeri riportati in questa invenzione (vedi tabella 5), il contenuto percentuale in 1,2 è molto basso: 1÷2%. Risulta quindi come il resto dei doppi legami sia in configurazione 1,4-trans. Tale risultato, accoppiato alla presenza di un significativo grado di branching, rende idonei questi polimeri all'applicazione nella modifica di materie plastiche (i.e. HIPS). E' ampiamente noto che, a parità di peso molecolare, le macromolecole ramificate possiedano viscosità - in soluzione diluita - inferiori a macromolecole lineari. Questo fatto risulta evidente dalla tabella 5, dove per alcuni dei campioni ritenuti più rappresentativi, sono state misurate le viscosità in soluzione di stirene al 5% wt. In alcune prove sono stati ottenuti sorprendentemente valori della viscosità in soluzione inferiori a 100 cP (es. 7-9). Ciò permette, in linea di massima,

431

l'impiego di questi polibutadieni in un settore,  
come quello della modifica di HIPS, dove vengono  
solitamente impiegati polibutadieni preparati con  
catalizzatori a base di cobalto.



## RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di polidieni che comprende la polimerizzazione di dieni coniugati in presenza di un sistema catalitico che consiste essenzialmente nei componenti da (a) a (d), ove :

componente (a): composto contenente un elemento delle terre rare avente numero atomico da 57 a 71 nella Tavola Periodica o un prodotto ottenuto facendo reagire il suddetto composto con una base di Lewis;

componente (b): organo alluminio derivato contenente almeno un atomo di alogeno;

componente (c): allumossano;

componente (d): composto organometallico dell'alluminio rappresentato dalla formula generale (I)  $AlR_1R_2R_3$

dove  $R_1$  e  $R_2$ , uguali o diversi tra loro, sono gruppi idrocarbilici aventi numero di atomi di Carbonio tra 1 e 10 oppure sono idrogeno, e  $R_3$  è un gruppo idrocarbilico avente un numero di atomi di Carbonio tra 1 e 10;

il suddetto procedimento essendo caratterizzato dal fatto di essere effettuato in condizioni operative scelte tra:

(i) condizioni essenzialmente isoterme ad una temperatura da 70°C a 140°C°C;

(ii) condizioni essenzialmente adiabatiche con una temperatura iniziale compresa tra 50°C e 90°C ed una temperatura finale compresa tra 100°C e 150°C;

il suddetto procedimento essendo continuato nelle condizioni (i) o (ii) sino all'ottenimento di un polidienne avente valori di indice di branching (misurati con la tecnica GPC-MALLS) minori di 0,90 e valori del parametro  $\alpha$  (anch'esso misurato con la tecnica GPC-MALLS) compresi tra 0,53 e 0,30.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la polimerizzazione in condizioni isoterme (i) viene condotta a temperatura da 80°C a 120°C.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il polidienne è scelto tra polibutadiene e poliisoprene.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 3, in cui il polibutadiene ha un contenuto in 1,2 inferiore a 2 %.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il componente (a) è un composto contenente neodimio.



6. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il componente (b) è un organo alluminio derivato contenente almeno un atomo di cloro.



7. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il rapporto molare (a) / (b) è da 1/0.1 a 1/15, il rapporto molare (a) / (c) è da 1/1 a 1/5.000, il rapporto molare (a)/(d) è da 1/1 a 1/500, rapporto molare (c)/(d) è da 1/0.02 a 1/300.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 7, in cui il rapporto molare tra il componente (a) ed il componente (b) è da 1/0.5 a 1/5;

il rapporto molare (a)/(c) è da 1/3 a 1/1.000;

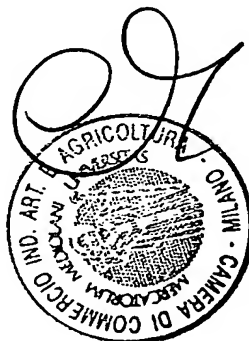
il rapporto molare (a)/(d) è da 1/10 a 1/300;

il rapporto molare (c)/(d) è da 1/0.05 a 1/250.

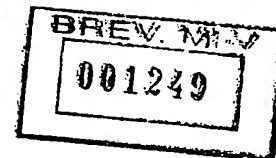
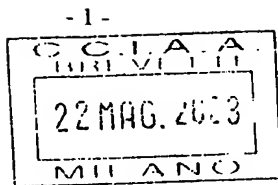
9. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il componente (a) è usato in quantità da 0.0001 a 1.0 mmoli per 100 grammi del diene coniugato da polimerizzare.

Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE

20 DIC. 2002







AL MINISTERO DELLE ATTIVITA' PRODUTTIVE

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

ROMA

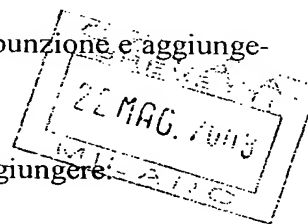
La Società POLIMERI EUROPA S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in BRINDISI, Via E. Fermi, 4, rappresentata dai sottoscritti mandatarî Ing. Salvatore BORDONARO, Ing. Giambattista CAVALIERE, Dott. Paolo CIONI (con firma libera e disgiunta) ed elettivamente domiciliata in San Donato Milanese (MI), presso EniTecnologie S.p.A., titolare della domanda di brevetto italiano no. MI2002A 002711 depositata a Milano il 20/12/2002 dal titolo:

“PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI POLIDIENI RAMIFICATI IN PRESENZA DI CATALIZZATORI A BASE DI TERRE RARE”

chiede

che alla detta domanda vengano apportate le seguenti modifiche e correzioni formali:

- Pag. 19, ultima riga, alla fine della riga togliere l'interpunzione e aggiungere “(eccesso del fattore di Rayleigh).”
- Pag. 20, dopo la terza riga e prima della quarta riga, aggiungere:  
“•  $A_2$  = secondo coefficiente viriale”
- Si allega: N. 1 testo ex novo.



Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE

*Giambattista Cavaliere*

22 MAG. 2003



*[Signature]*



**22850**

**703-413-3000**

SERIAL NO.: 10/736,744

FILING DATE: December 17, 2003